

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-094090

(43)Date of publication of application : 04.04.2000

(51)Int.Cl.

B22C 9/06

B22F 5/00

C22C 1/04

C23C 4/10

(21)Application number : 10-288688

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 21.09.1998

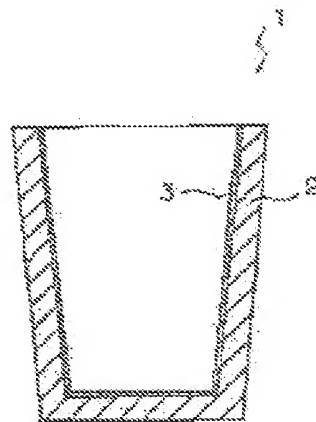
(72)Inventor : AOYAMA HITOSHI  
KAMIMURA JUNICHI

## (54) MOLD FOR CASTING AND MANUFACTURE THEREOF

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the erosion resistance to molten metal, etc., further to improve the detachability to an ingot and to enable repeated using, in a mold for casting used at the time of casting metallic material containing active metal.

SOLUTION: The mold body 2 is manufactured with the composite material dispersedly disposing rare earth metal oxide grains in a high m.p. metal matrix. On the surface of the mold body composed of such composite material in contact with the molten metal, an oxide coating layer 3 is formed. The mold 1 for casting is constituted with such mold body 2 and the oxide coating layer 3.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(10) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-94090

(P2000-94090A)

(43) 公開日 平成12年4月4日 (2000.4.4)

(5) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	キーワード (参考)
B 2 2 C	9/06	B 2 2 C	9/06 Q 4 E 0 9 3
B 2 2 F	5/00	C 2 2 C	1/04 E 4 K 0 1 8
C 2 2 C	1/04	C 2 3 C	4/10 4 K 0 3 1
C 2 3 C	4/10	B 2 2 F	5/00 F

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-265888

(22) 出願日 平成10年9月21日 (1998.9.21)

(71) 出願人 000603678

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 青山 斉

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 上村 純一

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(74) 代理人 100077843

弁理士 須山 佐一

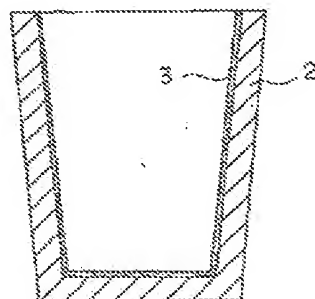
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鋳造用鋳型およびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 活性金属を含む金属材料などを鋳造する際に用いられる鋳造用鋳型において、溶融金属などに対する耐食性を向上させ、その上でインゴットの剥離性を高め、繰り返し使用することを可能にする。

【解決手段】 高融点金属マトリックス中に希土類酸化物粒子を分散配置した複合材料で鋳型本体2を作製する。このような複合材料からなる鋳型本体の溶湯と接する面に、酸化物コーティング層3を形成する。鋳造用鋳型1は、このような鋳型本体2と酸化物コーティング層3とにより構成される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高融点金属マトリックスと、前記高融点金属マトリックス中に分散配置された希土類酸化物粒子とを有する複合材料からなる鋳型本体と、前記鋳型本体の溶湯と接する面に形成された酸化物コーティング層とを具備することを特徴とする鋳造用鋳型。

【請求項2】 請求項1記載の鋳造用鋳型において、前記酸化物コーティング層は、前記高融点金属マトリックス中に分散配置された前記希土類酸化物粒子と同種の酸化物を含むことを特徴とする鋳造用鋳型。

【請求項3】 請求項1記載の鋳造用鋳型において、前記希土類酸化物粒子は、前記高融点金属マトリックスに対して20体積%以下の範囲で分散配置されていることを特徴とする鋳造用鋳型。

【請求項4】 請求項1記載の鋳造用鋳型において、前記希土類酸化物粒子は、0.1~20 $\mu$ mの範囲の平均粒子径を有することを特徴とする鋳造用鋳型。

【請求項5】 請求項1記載の鋳造用鋳型において、前記酸化物コーティング層の厚さは、1~2000 $\mu$ mの範囲であることを特徴とする鋳造用鋳型。

【請求項6】 請求項1記載の鋳造用鋳型において、前記高融点金属マトリックスは、W、Mo、Ta、Nb、Re、Cr、Ni、CoおよびFeから選ばれる少なくとも1種の金属を含むことを特徴とする鋳造用鋳型。

【請求項7】 請求項1記載の鋳造用鋳型において、前記希土類酸化物粒子は、Y、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、ThおよびUから選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物からなることを特徴とする鋳造用鋳型。

【請求項8】 請求項1ないし請求項7のいずれか1項記載の鋳造用鋳型において、金属材料を鋳造する際に用いられることを特徴とする鋳造用鋳型。

【請求項9】 請求項8記載の鋳造用鋳型において、前記金属材料は活性金属を含むことを特徴とする鋳造用鋳型。

【請求項10】 高融点金属と希土類酸化物とを混合し、高融点金属マトリックス中に平均粒子径0.1~20 $\mu$ mの希土類酸化物粒子を分散させた複合材料からなる鋳型母材を作製する工程と、前記鋳型母材を焼結した後、この焼結材を30%以上の加工率で塑性加工しつつ、所望の鋳型形状に加工する工程と、前記鋳型形状を有する鋳型母材の溶湯と接する面に、酸化物コーティング層を形成する工程とを具備することを特徴とする鋳造用鋳型。

【請求項11】 請求項10記載の鋳造用鋳型の製造方法において、

前記高融点金属と希土類酸化物とを、ドープ法または機械的混合法により混合することを特徴とする鋳造用鋳型の製造方法。

【請求項12】 請求項10記載の鋳造用鋳型の製造方法において、前記酸化物コーティング層を溶射法により形成することを特徴とする鋳造用鋳型の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種材料を鋳造する際に用いられる鋳型およびその製造方法に係り、特にY、Ti、Zrなどの活性金属を含む金属材料用として好適な鋳造用鋳型およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体素子の配線材料や各種機能部品の素材として用いられているTiやZr、あるいは希土類磁石などに用いられる希土類金属の単体もしくは合金などの活性金属を含む金属材料のインゴットを鋳造する際の鋳型には、従来、シリカやアルミナなどのセラミックス材料が用いられてきた。

【0003】セラミックス材料からなる鋳型は、鋳込んだ金属との剥離性がよく、かつ安価であるという利点を有している。しかし、溶融金属に対する耐食性が必ずしも十分ではないため、比較的形状の小さいインゴットを作製する場合には、鋳型からのコンタミが問題となっていた。また、耐食性の低さやセラミックス材料の脆さなどに起因して鋳型の交換頻度が高く、鋳込んだ金属に汚染された廃棄物が大量に発生するため、近年の環境問題に鑑みて対策が求められている。

【0004】一方、活性金属を含む金属材料などを鋳造する際の鋳型には、WやTaなどの高融点金属も用いられている。高融点金属からなる鋳型は、鋳込む金属材料に対して高耐食性を示すため、コンタミなどが問題となるような径の小さなピレットなどの作製に適している。しかし、高融点金属は鋳込む金属材料との濡れ性がよい、すなわち剥離性が悪いので、インゴットを取り出す際にしばしば問題が起こっている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、Ti、Zr、希土類金属などの活性金属を含む金属材料を鋳造する際の鋳型には、シリカやアルミナなどの各種セラミックス材料、あるいはWやTaなどの高融点金属が用いられている。

【0006】これらのうち、セラミックス材料は溶融金属に対して耐食性が低く、インゴット中のコンタミが問題となっており、また鋳型の交換頻度が高いことから、鋳込んだ金属に汚染された廃棄物が大量に発生するという問題を有している。一方、高融点金属は耐食性に優れるものの、インゴットの剥離性が悪いという問題を有していた。

【0007】本発明はこのような課題に対処するためになされたもので、溶融金属などに対して良好な耐食性を示し、かつインゴットの剥離性に優れると共に、繰り返し使用することを可能にした鑄造用鑄型およびその製造方法を提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の鑄造用鑄型は、請求項1に記載したように、高融点金属マトリックスと、前記高融点金属マトリックス中に分散配置された希土類酸化物粒子とを有する複合材料からなる鑄型本体と、前記鑄型本体の溶湯と接する面に形成された酸化物コーティング層とを具備することを特徴としている。

【0009】本発明の鑄造用鑄型において、酸化物コーティング層には請求項2に記載したように、高融点金属マトリックス中に分散配置された希土類酸化物粒子と同種の酸化物を用いることが好ましい。また、希土類酸化物粒子は請求項3に記載したように、高融点金属マトリックスに対して20体積%以下の範囲で分散配置することが好ましい。希土類酸化物粒子の平均粒子径は、請求項4に記載したように0.1~20 $\mu\text{m}$ の範囲とすることが好ましい。さらに、酸化物コーティング層の厚さは請求項5に記載したように、1~2000 $\mu\text{m}$ の範囲とすることが好ましい。

【0010】本発明の鑄造用鑄型は、請求項8に記載したように、例えば金属材料を鑄造する際の鑄型として用いられ、特に請求項9に記載したように、活性金属を含む金属材料用の鑄造用鑄型として好適である。

【0011】また、本発明の鑄造用鑄型の製造方法は、請求項10に記載したように、高融点金属と希土類酸化物とを混合し、高融点金属マトリックス中に平均粒子径1~20 $\mu\text{m}$ の希土類酸化物粒子を分散させた複合材料からなる鑄型母材を作製する工程と、前記鑄型母材を焼結した後、この焼結材を30%以上の加工率で塑性加工しつつ、所望の鑄型形状に加工する工程と、前記鑄型形状を有する鑄型母材の溶湯と接する面に、酸化物コーティング層を形成する工程とを具備することを特徴としている。

【0012】本発明の鑄造用鑄型においては、高融点金属マトリックス中に希土類酸化物粒子を分散配置した複合材料からなる鑄型母材を用い、その溶湯と接する面に酸化物コーティング層を形成している。酸化物コーティング層は溶融金属などの各種の溶湯に対して良好な耐食性を示し、さらには各種の溶湯に対して良好な剥離性を示すため、従来の高融点金属からなる鑄型の剥離性が悪いという欠点を解消することができる。ただし、高融点金属基材上に単に酸化物コーティング層を形成した場合には、酸化物コーティング層自体が容易に剥離してしまい、鑄造用鑄型の繰り返し使用回数を向上させることはできない。

【0013】これに対して、本発明の鑄造用鑄型におい

ては、鑄型本体として高融点金属マトリックス中に希土類酸化物粒子を分散配置した複合材料を使用しているため、希土類酸化物粒子により鑄型本体と酸化物コーティング層との結合力を十分に高めることができ、その結果として酸化物コーティング層の剥離を抑制することができる。従って、鑄造用鑄型の繰り返し使用回数を向上させることが可能となる。酸化物コーティング層は、特に希土類酸化物粒子と同種の酸化物を用いた場合に、鑄型本体との結合力をより一層高めることができる。

【0014】また、本発明の鑄造用鑄型の製造方法においては、高融点金属マトリックス中に分散させる希土類酸化物粒子の平均粒子径が0.1~20 $\mu\text{m}$ の範囲となるように、高融点金属と希土類酸化物とを混合しているため、鑄型母材の塑性加工性を著しく向上させることができ、高融点金属マトリックス中に希土類酸化物粒子を分散配置した複合材料からなる鑄型母材を用いているにもかかわらず、所望形状の鑄型本体を容易に作製することができる。さらに、上記したような鑄型母材の焼結材を30%以上の加工率で塑性加工しているため、焼結孔などの欠陥が減少し、酸化物コーティング層の密着強度をより一層高めることができる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0016】図1は、本発明の一実施形態による鑄造用鑄型の概略構造を示す断面図である。同図に示す鑄造用鑄型1は、所望の鑄型形状を有する鑄型本体2と、この鑄型本体2の溶湯と接する面に形成された酸化物コーティング層3とにより構成されている。

【0017】所望の鑄型形状を有する鑄型本体2は、高融点金属マトリックス中に希土類酸化物粒子を分散配置した複合材料からなるものである。高融点金属マトリックスには、例えばW、Mo、Ta、Nb、Re、Cr、Ni、CoおよびFeから選ばれる少なくとも1種を主成分とする金属材料が用いられる。高融点金属マトリックスは適用する溶湯温度などに応じて適宜選択される。

【0018】このような高融点金属マトリックス中に希土類酸化物粒子が分散配置されており、鑄型本体2と酸化物コーティング層3との結合力を高めている。希土類酸化物粒子は高融点金属マトリックスの粒界強度の向上などにも寄与し、これにより鑄造用鑄型1の強度の向上が図られている。希土類酸化物粒子としては、例えばY、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、ThおよびUから選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物が用いられる。

【0019】上記したような希土類酸化物粒子は、高融点金属マトリックスに対して20体積%以下の範囲で含有させることが好ましい。希土類酸化物粒子の分散量が多いほど酸化物コーティング層3との結合力を高めること

ができるが、あまり分散量が多いと鑄型母材を焼結した後に塑性加工する際の加工性が低下するため、高融点金属マトリックスに対して20体積%以下とすることが好ましい。ただし、あまり少ないと鑄型本体2と酸化物コーティング層3との結合力を高めるといふ本来の効果が損われるため、高融点金属マトリックスに対して2.5体積%以上含有させることが好ましい。希土類酸化物粒子は高融点金属マトリックスに対して2.5~10体積%の範囲で含有させることがさらに好ましい。

【0020】また、高融点金属マトリックス中に分散配置された希土類酸化物粒子の平均粒子径は0.1~20 $\mu\text{m}$ の範囲とすることが好ましい。希土類酸化物粒子の平均粒子径が20 $\mu\text{m}$ を超えると、希土類酸化物粒子を多量に分散させた場合と同様に、鑄型母材の塑性加工性が低下する。一方、希土類酸化物粒子の平均粒子径が0.1 $\mu\text{m}$ 未満であると、結晶粒界で溶湯からの腐食を防ぐための希土類酸化物粒子が小さすぎるために、耐食性が劣化する。

【0021】上述したような高融点金属マトリックスと希土類酸化物粒子との複合材料(鑄型母材)からなる鑄型本体2の少なくとも溶湯と接する面には、酸化物コーティング層3が形成されている。酸化物コーティング層3には各種の酸化物材料を使用することができるが、特に高融点金属マトリックス中に分散配置した希土類酸化物粒子の少なくとも1種と同種の酸化物を使用することが好ましい。これによって、鑄型本体2と酸化物コーティング層3との結合力をより一層高めることができる。

【0022】また、酸化物コーティング層3の厚さは1~2000 $\mu\text{m}$ の範囲とすることが好ましい。酸化物コーティング層3の厚さが1 $\mu\text{m}$ 未満であると、鑄造金属の良好な剥離性を十分に得ることができず、また2000 $\mu\text{m}$ を超えると酸化物コーティング層3自体の密着性が低下したり、またコーティング層の不均一により鑄造したインゴットの形状不良などが発生するおそれがある。酸化物コーティング層3の厚さは10~1000 $\mu\text{m}$ の範囲とすることがさらに好ましい。

【0023】このような本発明の鑄造用鑄型は、例えば以下のようにして作製される。

【0024】すなわち、まず上述したような高融点金属と希土類酸化物とを混合し、高融点金属マトリックス中に希土類酸化物粒子を分散させた複合材料からなる鑄型母材を作製する。ここで、高融点金属と希土類酸化物とは、ドープ法またはボールミルなどを用いた機械的混合法により十分に混合し、希土類酸化物粒子の平均粒子径が0.1~20 $\mu\text{m}$ となるように、高融点金属マトリックス中の希土類酸化物粒子を微細化する。

【0025】このように、高融点金属マトリックス中の希土類酸化物粒子を微細化することによって、後工程で鍛造加工や圧延加工などの塑性加工を実施する際の加工性を著しく向上させることができる。

【0026】次に、上記した鑄型母材を不活性雰囲気中または還元性雰囲気中で焼結した後、鍛造や圧延もしくは転打などにより塑性加工する。この際の加工率が高いほど焼結孔などの欠陥が減少し、酸化物コーティング層3の密着強度が向上するため、鍛造などによる塑性加工は加工率が30%以上となるように実施する。

【0027】上述したような塑性加工による鑄型本体2の作製は、例えばマンドレルなどを使用した型鍛造により実施してもよいし、またフリー鍛造した後に機械加工や放電加工で所望の鑄型形状に仕上げてよい。

【0028】この後、鑄型本体2溶湯と接する面に、酸化物コーティング層3を所望の厚さで形成する。酸化物コーティング層3の形成には、例えば溶射法を適用することができる。溶射法によれば、比較的厚い酸化物コーティング層3を良好に形成することができる。ただし、溶射法以外の方法、例えばPVD法、CVD法、熱分解法、塗布・焼成法などによって、酸化物コーティング層3を形成することも可能である。

【0029】上述したような鑄型本体2と酸化物コーティング層3とにより構成された鑄造用鑄型1において、高融点金属マトリックス中に分散配置した希土類酸化物粒子によって、酸化物コーティング層3を鑄型本体2に対して良好に密着させることができる。このような酸化物コーティング層3は溶融金属などの溶湯に対して濡れ性が低く、かつ耐食性に優れるため、高融点金属単体で使用する際に問題となっていた鑄造材の剥離性が悪いという欠点を解消することができる。

【0030】このように、鑄型本体2に対して良好に結合し、それ自体の剥離が抑制された酸化物コーティング層3によって、鑄造用鑄型1の溶湯に対する耐食性および鑄造材の剥離性を改善することができるため、コンタミなどの発生を抑制した上で、鑄造用鑄型1の繰り返し使用回数を従来の鑄型に比べて大幅に向上させることが可能となる。

【0031】本発明の鑄造用鑄型1は、各種金属材料のインゴットを鑄造法を適用して作製する場合に使用することができる。特に、腐食性が強いTiやZr、あるいはYやSmのような希土類金属などの活性金属を含む金属材料のインゴットを鑄造する際に、本発明の鑄造用鑄型1は好適である。なお、本発明の鑄造用鑄型1は金属材料に限らず、ガラスなどを鑄造する際においても使用することができる。

【0032】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例およびその評価結果について述べる。

【0033】実施例1~8

まず、平均粒径2 $\mu\text{m}$ のW粉末と平均粒径1 $\mu\text{m}$ のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末とを、種々の組成でボールミルを用いて混合した。なお、混合後のWマトリックス中のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子の平均粒子径はいずれも0.5~20 $\mu\text{m}$ であった。

【0034】上記した各種組成の複合材料をそれぞれ用いて、CIP成形で直径30mmの形状の成形体を作製した。これら各成形体をハンドリングしやすいように1300℃で仮焼結し、続いて通電焼結にて直径20mm×長さ500mmの焼結体をそれぞれ得た。

【0035】次いで、これら各焼結体を直径10mmまで鍛造加工した。この際の加工率は84%である。この後、センタレス加工および放電加工により外径8mm×内径6mm×長さ500mmのパイプ形状の鋳型本体を作製した。このようにして作製した各鋳型本体の内面に、Y、O、コーティング層を溶射法により形成した。Y、O、コーティング層の膜厚は、表1に示す通りである。

【0036】このようにして得た本発明の鋳造用鋳型をそれぞれ用いて、Ar雰囲気中で高周波溶解した金属イットリウムを鋳造した。この際、熔融イットリウムを何回流し込むことができたかで、鋳型の寿命を測定した。寿命測定は、Y、O、コーティング層が剥離したり、あるいは金属イットリウムが母材に濡れたり侵食した場合に中止し、それまでの鋳造回数で評価した。その結果を表1に示す。

【0037】なお、表1中の比較例は本発明との比較のために記載したものであり、比較例1は純Wからなる鋳型本体にY、O、コーティング層を形成した鋳型、比較例2アルミナからなる鋳型である。これら各比較例の鋳型についても、実施例と同様にして寿命を測定した。

【0038】

【表1】

	鋳型母材組成 (体積%)	Y2O3層の膜厚 (μm)	使用回数 (回)
実施例1	2.5%Y2O3-W	100	15
実施例2	5%Y2O3-W	100	17
実施例3	10%Y2O3-W	100	19
実施例4	20%Y2O3-W	100	20
実施例5	5%Y2O3-W	0.5	12
実施例6	5%Y2O3-W	500	18
実施例7	5%Y2O3-W	2000	18
実施例8	5%Y2O3-W	5000	12
比較例1	純W	100	1
比較例2	アルミナ	—	5

表1から明らかなように、本発明の鋳造用鋳型は腐食性の強い熔融イットリウムを繰り返し鋳造することができ、寿命特性に優れることが分かる。さらに、イットリウムに対する鋳型素材のコンタミは、アルミナを用いた比較例2では2000ppm、純Wを用いた比較例1では50ppmであったのに対して、本発明の鋳造用鋳型では上記した各組成において、いずれも5ppm以下であった。

【0039】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の鋳造用鋳型によれば、熔融金属などの各種溶湯に対する耐食性に基いてコンタミの発生などを防止した上で、鋳造材の剥離性を向上させることができる。従って、本発明の鋳造用鋳型は、例えば活性金属を含む金属材料などを鋳造する際においても、健全に繰り返し使用することが可能である。

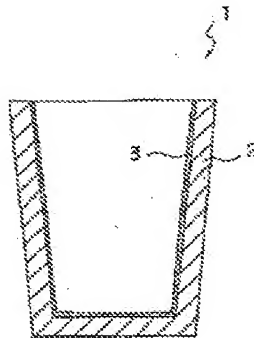
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施形態による鋳造用鋳型の概略構造を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1……鋳造用鋳型
- 2……鋳型本体
- 3……酸化物コーティング層

【図1】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4E093 NB08, NB09  
4K018 AA07 AA10 AA19 AA21 AA24  
AA40 AB01 AC01 BB04 BC12  
DA11 EA52 FA02 FA24 HA07  
KA70  
4K021 AA03 AA08 AB08 AB11 CB42